

Rec'd PCT/PTO 17 MAY 2005

PCT/IB03/05112

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND 10.11.03

10/535462

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 20 NOV 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 54 175.2  
**Anmeldetag:** 21. November 2002  
**Anmelder/Inhaber:** Philips Intellectual Property & Standards GmbH,  
Hamburg/DE  
(vormals: Philips Corporate Intellectual Property  
GmbH)  
**Bezeichnung:** Plasmabildschirm mit blauemittierendem Leucht-  
stoff  
**IPC:** H 01 J, C 09 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 25. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Braun".

Brosig



## BESCHREIBUNG

### Plasmabildschirm mit blauemittierendem Leuchtstoff

Die Erfindung betrifft einen Plasmabildschirm ausgerüstet mit einer Trägerplatte, einer transparenten Frontplatte, einer Rippenstruktur, die den Raum zwischen Trägerplatte

- 5 und Frontplatte in Plasmazellen, die mit einem Gas gefüllt sind, aufteilt, mit einem oder mehreren Elektroden-Arrays zur Erzeugung von stillen elektrischen Entladungen in den Plasmazellen und mit einer Leuchtstoffsschicht, die einen blauemittierenden Leuchtstoff enthält.
- 10 Das Grundprinzip eines Plasmabildschirms besteht darin, dass eine Hochspannung in einem Gas mit niedrigem Gasdruck eine elektromagnetische Strahlung erzeugt, die selbst sichtbar sein kann oder durch Leuchtstoffe in sichtbares Licht umgewandelt wird.

In einem Farbplasmabildschirm üblicher Bauart besteht die Gasfüllung aus einem

- 15 Edelgas, z. B. Xenon oder einem Edelgasgemisch z. B. ein Gemisch aus Helium, Neon und Xenon. Bei der Entladung entsteht Ultraviolett – Strahlung im VUV-Bereich, d.h. mit einer Wellenlänge kleiner 200 nm. Diese VUV-Strahlung regt die rot-, grün- und blauemittierenden Leuchtstoffe (RGB-Leuchtstoffe) in der Leuchtstoffsschicht zur Abstrahlung von sichtbarem Licht in Rot, Grün und Blau an. Die lumineszierenden Materialien in Plasmabildschirmen nutzen also anders als konventionelle Leuchtstofflampen die hochenergetische Seite des UV-Spektrums. Je nach der Zusammensetzung des Edelgasgemisches und des Gasdruckes besteht die VUV-Emission entweder aus einer Einzellinie bei 147 nm oder einer breiten Excimer-Bande mit einem Maximum bei 172 nm. Daraus resultieren neue Anforderungen an die RGB-Leuchtstoffe in einem
- 20 Plasmabildschirm.

Die RGB-Leuchtstoffe sind das Endglied der Energietransferkette, in der in dem Plasmabildschirm elektrische Energie in sichtbares Licht umgewandelt wird. Die

Effizienz eines Plasmabildschirms mit einer Leuchtstoffschicht hängt entscheidend vom elektro-optischen Wirkungsgrad der Leuchtstoffe ab, d.h. wie vollständig das erzeugte UV-Licht im Leuchtstoff absorbiert wird und wie vollständig anschließend das erzeugte sichtbare Licht den Plasmabildschirm in Richtung des Betrachters verlässt.

5

Unter den blauemittierenden Leuchtstoffen ist Europium(II)-aktiviertes Bariummagnesiumaluminat bezüglich seiner Farbeigenschaften und seines elektro-optischen Wirkungsgrades unübertroffen. Problematisch ist allerdings seine relativ starke Degradation unter dem Einfluss von VUV-Strahlung. Die Degradation ist besonders stark unter dem

10 Einfluss von VUV-Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner 200 nm und äußert sich in einer Verschlechterung des elektrooptischen Wirkungsgrades und in einer Verschiebung des Farbpunktes in den grünen Bereich.

Aus WO99/34389 ist ein Plasmabildschirm mit einem Leuchtstoff mit der allgemeinen  
15 Formel  $Ba_{1-e}Eu_eMn_mMg_{1+\delta-m}Al_{10+2f}O_{17+\delta+3f}$  bekannt, bei dem die Farbverschiebung über die Lebensdauer des Bildschirms geringer ist.

Die Degradation und Farbverschiebung des Europium(II)-aktivierten Bariummagnesiumaluminat beginnt jedoch bereits bei der Herstellung des Plasmabildschirms, bei der  
20 die Leuchtstoffschicht Temperaturen von 500°C und mehr ausgesetzt ist.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Plasmabildschirm mit einer Trägerplatte, einer transparenten Frontplatte, einer Rippenstruktur, die den Raum zwischen Trägerplatte und Frontplatte in Plasmazellen, die mit einem Gas gefüllt sind,  
25 aufteilt, mit einer oder mehreren Elektroden-Arrays zur Erzeugung von stillen elektrischen Entladungen in den Plasmazellen und mit einer Leuchtstoffschicht, die einen blauemittierenden Leuchtstoff enthält, zur Verfügung zu stellen, der sich durch Temperaturbeständigkeit, eine verbesserte, naturgetreue Farbwiedergabe und größere Helligkeit auszeichnet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch einen Plasmabildschirm mit einer Trägerplatte, einer transparenten Frontplatte, einer Rippenstruktur, die den Raum zwischen Trägerplatte und Frontplatte in Plasmazellen, die mit einem Gas gefüllt sind, aufteilt, mit einer oder mehreren Elektroden-Arrays zur Erzeugung von stillen elektrischen Entladungen in den Plasmazellen und mit einer Leuchtstoffschicht, die einen Leuchtstoff mit der allgemeinen Formel  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w < 0.1$  enthält.

Bei einem derartigen Plasmabildschirm ist der Blaupunkt zu höherer Farbsättigung verschoben. Dies beeinflusst nicht nur die Blautöne, sondern auch alle Zwischentöne auf den Linien Blau-Grün und Blau-Rot, die durch die Vergrößerung des Darstellungs-dreiecks im blauen Bereich erreichbar werden. Dadurch können viele Farbtöne naturgetreuer dargestellt werden, ein Unterschied, der sichtbar ist. Außerdem ist der Farbkontrast bei heller Umgebungsbeleuchtung erhöht.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Leuchtstoffschicht den blauemittierenden Leuchtstoff  $LaSi_3N_5:Ce$ .

Die Erfindung betrifft auch eine Leuchtstoffschicht, die einen blauemittierenden Leuchtstoff mit der allgemeinen Formel  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w < 0.1$  enthält. Eine solche Leuchtstoffschicht ist geeignet als Leuchtstoffschicht in lichtemittierenden Dioden, insbesondere in UV-LEDs, und in Gasentladungslampen. Sie ist unempfindlich gegen thermische Belastung.

Die Erfindung betrifft weiterhin einen Leuchtstoff  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w < 0.1$ .

Dieser Leuchtstoff zeichnet sich durch eine verbesserte thermische Belastbarkeit insbesondere in sauerstoffhaltiger Atmosphäre gegenüber Eu(II)-aktiviertem Barium-magnesiumaluminat aus, weil die Oxidationsreaktion des Cer(III)-Ions zum Cer(IV)-Ion

eine sehr hohe Aktivierungsenergie hat. Deshalb sind die Ce<sup>3+</sup>-aktivierten Nitridosilikat-Leuchtstoffe temperatur- und photostabil.

Deshalb leidet auch die Luminanz dieses Leuchtstoffes nicht bei der Herstellung des

- 5 Plasmabildschirms und die Effizienz bleibt auch unter Anregung durch VUV-Strahlung, wie sie beispielsweise auch in Niederdruckgasentladungslampen und VUV-LEDs auftritt, sehr lange konstant. Wie alle Cer(III)-dotierten Leuchtstoffe zeichnet er sich weiterhin durch eine sehr gute Anregbarkeit durch Strahlung aus dem UV-Bereich und durch eine kurze Abklingzeit  $t_{1/10}$ , die zwischen 2 und 10 ms liegt, aus.

10

Nach einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung einen Leuchtstoff mit der allgemeinen Formel  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$  und  $0.01 < y < 0.1$ .

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von einer Figur und einem

- 15 Ausführungsbeispiel weiter erläutert.

Fig. 1 zeigt schematisch einen Querschnitt durch einen Plasmabildschirm.

Die Lichtanregung durch die UV-Strahlung einer Gasentladung ist das zugrundeliegende Prinzip aller Typen von Plasmadisplays. Plasmadisplays können in d.c.- adressierte

- 20 Bildschirme und in a.c.- adressierte Bildschirme eingeteilt werden. Unterscheiden tun sie sich in der Art der Strombegrenzung.

Fig. 1 zeigt beispielhaft eine Plasmazelle eines AC- Plasmadisplays. Ein solcher AC- Plasmabildschirm setzt sich aus einer transparenten Frontplatte 1 und einer Trägerplatte

- 25 zusammen, die auf Abstand voneinander gehalten werden und peripher hermetisch verschlossen sind. Der Raum zwischen beiden Platten bildet den Entladungsraum 3, der durch die Schutzschicht und die Leuchtstoffschicht begrenzt wird. Üblicherweise bestehen sowohl Frontplatte als auch Trägerplatte aus Glas. Individuell ansteuerbare Plasmazellen werden durch eine Rippenstruktur 13 mit Trennrippen gebildet. Eine  
30 Vielzahl von transparenten Bildelektroden 6, 7 ist streifenförmig auf der Frontplatte

angeordnet. Die zugehörigen Steuerelektroden 11 sind auf der Trägerplatte senkrecht dazu angebracht, so dass an den Kreuzungspunkten jeweils eine Entladung gezündet werden kann.

- 5 Der Entladungsraum ist mit einem passenden Entladungsgas gefüllt, z. B. mit Xenon, einem xenonhaltigen Gas, Neon oder einem neonhaltigem Gas. Die Gasentladung wird zwischen den Bildelektroden 6, 7 auf der Frontplatte gezündet. Um einen direkten Kontakt zwischen dem Plasma und den Bildelektroden 6, 7 zu vermeiden, sind diese mit einer dielektrischen Schicht 4 und einer Schutzschicht 5 bedeckt. In der Entladungszone
- 10 ist das Gas ionisiert und es entsteht ein Plasma, das VUV-Strahlung emittiert.

- Je nach Zusammensetzung des Gases in der Plasmazelle ändert sich die spektrale Intensität der Gasentladung. Gasgemische, die weniger als 30 Vol.-% Xenon enthalten, emittieren hauptsächlich Resonanzstrahlung bei 147 nm, Gasgemische mit mehr als 30 Vol.-% Xenon emittieren die Excimerstrahlung bei 172 nm.
- 15

- Die ausgesendete VUV-Strahlung regt bildpunktweise strukturierte rote grüne und blaue Leuchtstoffe zur Emission von Licht im sichtbaren Bereich an, wodurch ein Farbeindruck entsteht. Die Bildpunkte des Plasmabildschirms in den drei Grundfarben Rot,
- 20 Blau und Grün werden durch eine Leuchtstoffschicht 10 auf mindestens einem Teil der Trägerplatte und/oder auf den Wänden der Trennrippen in den Plasmazellen realisiert. Die Plasmazellen sind aufeinanderfolgend je mit einem roten, grünen oder blauen Leuchtstoff beschichtet. Drei nebeneinander liegenden Plasmazellen repräsentieren einen Pixel, mit dem die Darstellung aller Farben durch Mischen der drei Grundfarben
  - 25 möglich ist.

Der Leuchtstoff zur Erzeugung der blauen Grundfarbe mit der allgemeinen Formel ist erfundungsgemäß  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w < 0.1$ .

Das Cer(III)-aktivierte Nitridosilikat  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w < 0.1$  basiert auf einem Nitridosilikat-Wirtsgitter der Zusammensetzung  $LnSi_3N_5$ . Das Wirtsgitter bildet ein dreidimensionales Gitter von miteinander verknüpften  $SiN_4$ -Tetraedern, in das die  $Ln$ -Ionen Lanthan(III) und/oder Gadolinium(III) eingelagert sind.

Das Wirtsgitter ist mit weniger als 10 Prozent Cer als Aktivator dotiert. Gegenüber den Oxidosilikat-Wirtsgittern ist durch die Einlagerung von Stickstoff in das Wirtsgitter der kovalente Anteil der Bindungen und damit auch die Ligandenfeldstärke erhöht. Im Vergleich zu den Oxidosilikaten sind daher die Anregungs- und Emissionsbanden zu größeren Wellenlängen verschoben.

Die dotierten Cer(III)-aktivierten  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w < 0.1$  werden nach konventionellen Methoden hergestellt, z. B. durch eine Festkörperreaktion. Dabei werden die Oxide oder Carbonate als Ausgangsverbindung verwendet. Diese werden gemischt, gemahlen und anschließend gesintert. Man erhält Leuchtstoffe mit einer einheitlichen Kristallstruktur als feinkörnige Partikel mit einer Korngröße von 1 bis 10  $\mu m$ .

Als Herstellungsverfahren für die Leuchtstoffschicht kommen sowohl Trockenbeschichtungsverfahren, z. B. elektrostatische Abscheidung oder elektrostatisch unterstütztes Bestäuben, als auch Nassbeschichtungsverfahren, z. B. Siebdruck, Dispenserverfahren, bei denen eine Suspension mit einer sich den Kanälen entlang bewegenden Düse eingebracht wird, oder Sedimentation aus der flüssigen Phase, in Betracht.

Für die Nassbeschichtungsverfahren müssen die Leuchtstoffe in Wasser, einem organischen Lösemittel, gegebenenfalls zusammen mit einem Dispergiermittel, einem Tensid und einem Antischaummittel oder einer Bindemittelzubereitung dispergiert werden. Geeignet für Bindemittelzubereitungen für Plasmabildschirme sind organische und anorganischen Bindemittel, die eine Betriebstemperatur von 250°C ohne Zersetzung, Versprödung oder Verfärbung überstehen.

Obwohl die Erfindung anhand eines AC-Farbplasmabildschirms beschrieben wurde, ist ihre Verwendung nicht auf diesen Typ des Plasmabildschirms beschränkt, sondern kann beispielsweise auch für DC-Farbplasmabildschirme und für monochromatischen AC-  
5 und DC-Plasmabildschirme verwendet werden.

#### Ausführungsbeispiel 1

Zur Herstellung von  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$  werden 11.51 (191,60 mmol)  $\text{SiO}_2$ , 10.00 (30.70 mmol)  $\text{La}_2\text{O}_3$  und 1.22 g (0.62 mmol)  $\text{CeF}_3$  innig gemischt, in Ethanol suspendiert und  
10 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dan wird die Suspension getrocknet und in ein Korundschiffchen gefüllt. Dieses wird in einem Röhrenofen im einem Gasstrom aus 95% Stickstoff und 5% Wasserstoff innerhalb von einer Stunde auf 1250°C erhitzt. Diese Temperatur wird 2h gehalten. Danach setzt man dem reduzierenden Gasstrom Stickstoff zu und erhitzt drei weitere Stunde auf 1450°C. Anschließend lässt man im  
15 reduzierenden Gasstrom auf Raumtemperatur abkühlen. Man erhält einen blauemittierenden Leuchtstoff der Zusammensetzung  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ .

Mit dem so hergestellten Leuchtstoff wurde ein Plasmabildschirm nach den bekannten Verfahren hergestellt und getestet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Plasmabildschirm mit einer Trägerplatte, einer transparenten Frontplatte, einer Rippenstruktur, die den Raum zwischen Trägerplatte und Frontplatte in Plasmazellen, die mit einem Gas gefüllt sind, aufteilt, mit einer oder mehreren Elektroden-Arrays zur Erzeugung von stillen elektrischen Entladungen in den Plasmazellen und mit einer
- 5 Leuchtstoffschicht, die einen blauemittierenden Leuchtstoff mit der allgemeinen Formel  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w < 0.1$  enthält.
2. Plasmabildschirm gemäß Anspruch 1,
- 10 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Leuchtstoffschicht den blauemittierenden Leuchtstoff  $LaSi_3N_5$  enthält.
3. Leuchtstoffschicht, die einen blauemittierenden Leuchtstoff mit der allgemeinen Formel  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w <$   
15  $0.1$  enthält.
4. Leuchtstoff mit der allgemeinen Formel  
 $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5O_vF_w:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 \leq v < 0.1$  und  $0 \leq w < 0.1$ .
- 20 5. Leuchtstoff mit der allgemeinen Formel  
 $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$  und  $0.01 < y < 0.1$ .

ZUSAMMENFASSUNG

Plasmabildschirm mit blauemittierendem Leuchtstoff

Plasmabildschirm mit einer Trägerplatte, einer transparenten Frontplatte, einer Rippenstruktur, die den Raum zwischen Trägerplatte und Frontplatte in Plasmazellen, die mit einem Gas gefüllt sind, aufteilt, mit einer oder mehreren Elektroden-Arrays zur Erzeugung von stillen elektrischen Entladungen in den Plasmazellen und mit einer Leuchtstoffsschicht, die einen blauemittierenden Leuchtstoff mit der allgemeinen Formel  $(La_{1-x-y}Gd_x)Si_3N_5:Ce_y$  mit  $0 \leq x < 1$  und  $0 < y < 0.1$  enthält.

10 Fig. 1

PHDE020268

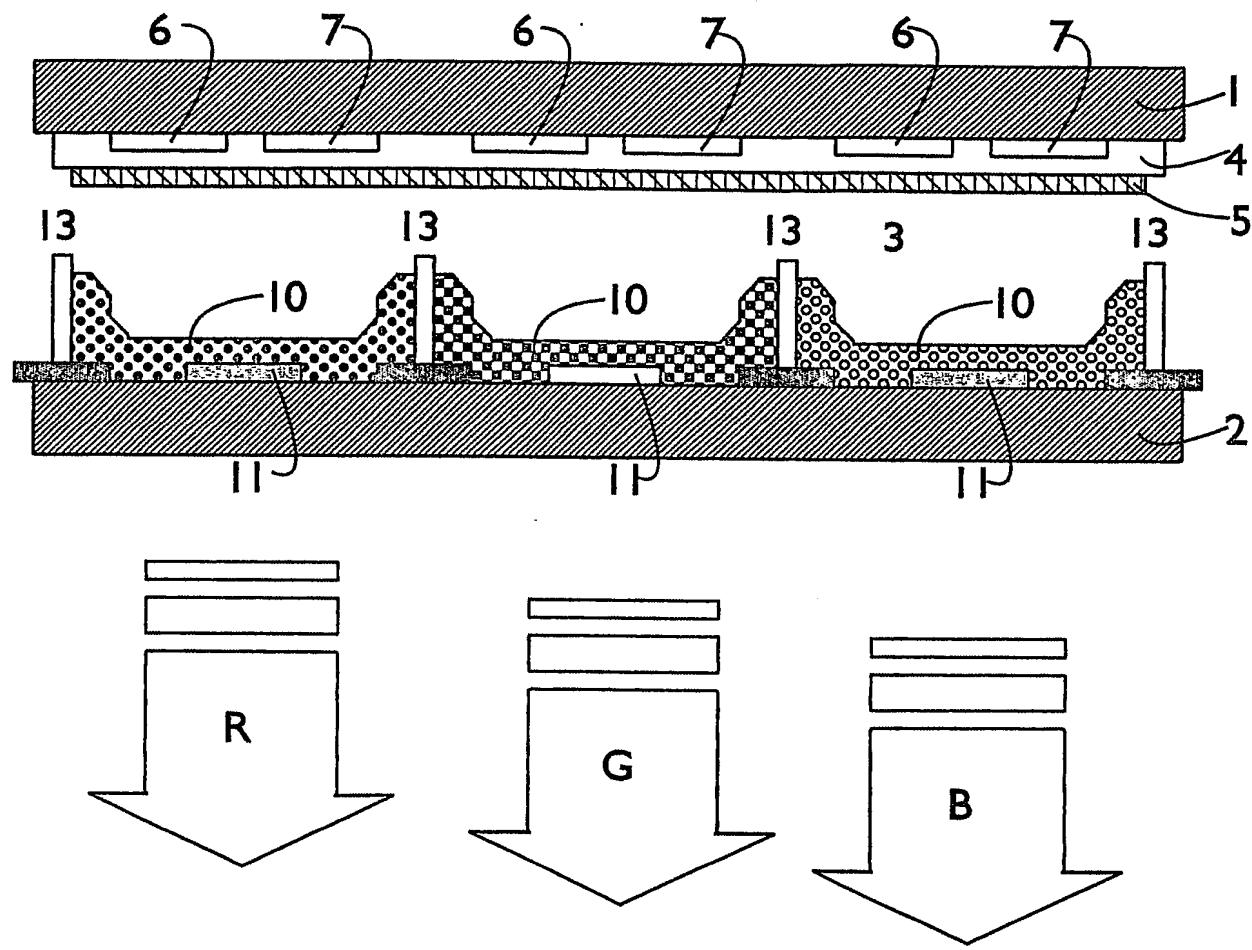


FIG. 1

PHDE020268

1/1

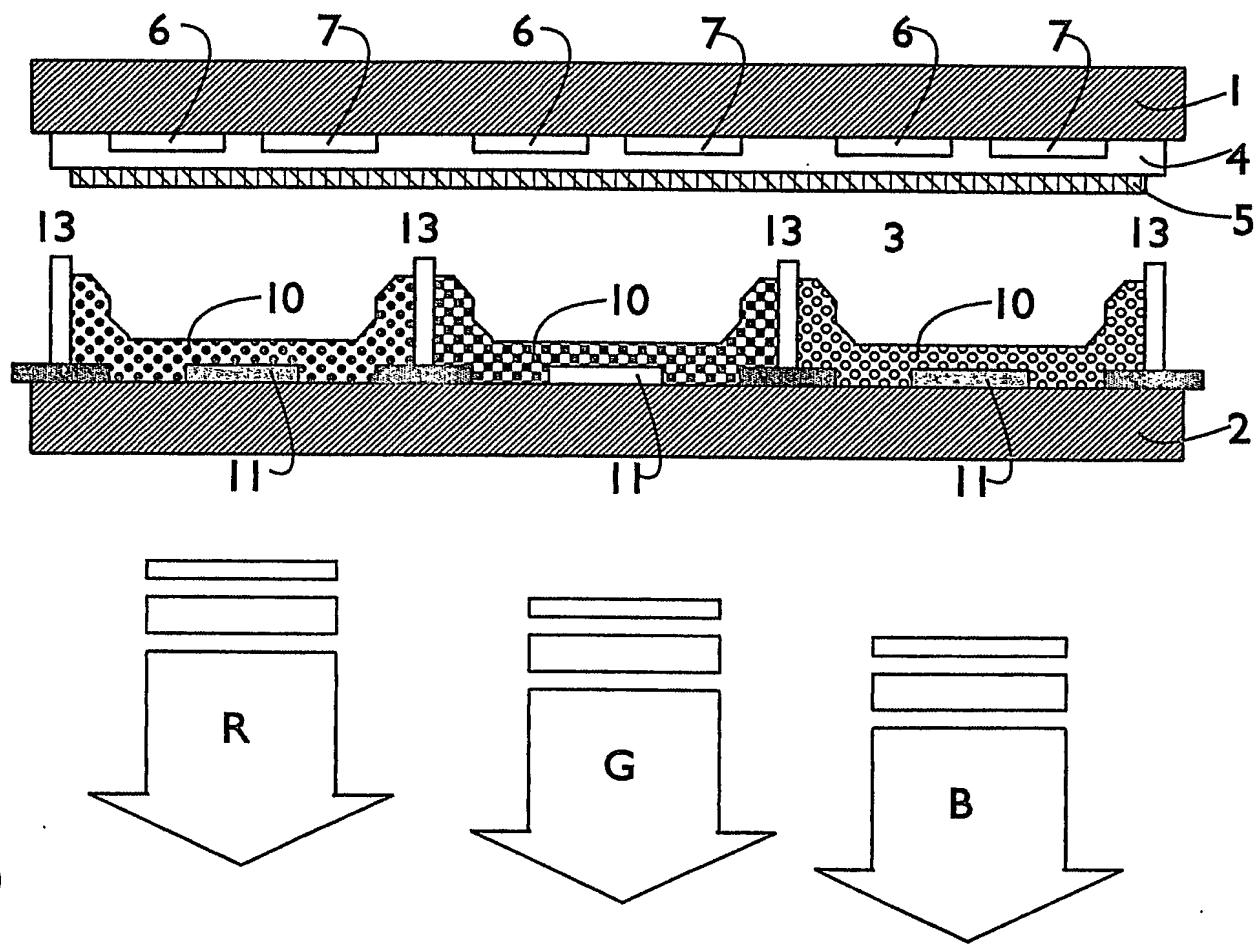


FIG. 1